



⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **92401626.4**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **A61K 7/42, A61K 7/00**

㉔ Date de dépôt : **12.06.92**

③① Priorité : **13.06.91 FR 9107255**

④③ Date de publication de la demande :  
**16.12.92 Bulletin 92/51**

⑧④ Etats contractants désignés :  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT SE**

⑦① Demandeur : **L'OREAL**  
**14, Rue Royale**  
**F-75008 Paris (FR)**

⑦② Inventeur : **Eteve, Martine**  
**19, rue Charles Fournier**  
**F-75013 Paris (FR)**  
Inventeur : **Hansenne, Isabelle**  
**156-158 Rue Legendre**  
**F-75017 Paris (FR)**

⑦④ Mandataire : **Casalonga, Axel et al**  
**BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE**  
**Morassistrasse 8**  
**W-8000 München 5 (DE)**

⑤④ **Composition cosmétique filtrante contenant un mélange d'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) partiellement ou totalement neutralisé et de nanopigments d'oxydes métalliques.**

⑤⑦ L'invention concerne une composition cosmétique filtrante comprenant, en mélange, 0,5 à 10% en poids de nanopigments d'oxydes métalliques choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de cérium, de zirconium ou leurs mélanges, de diamètre moyen inférieur à 100 nm, et 0,1 à 10% en poids d'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) ou l'un de ses sels alcalins, d'ammonium, d'ammine, d'alcanolamine, de Ca, Zn, Mg, Ba, Al ou Zr, dans un support cosmétiquement acceptable.

Cette composition est utile comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons UV ou comme produit de maquillage.

La présente invention a pour objet une composition cosmétique filtrante renfermant l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulphonique) partiellement ou totalement neutralisé et au moins un nanopigment d'oxyde métallique, ainsi que son utilisation pour la protection de l'épiderme humain et des cheveux et comme produit de maquillage.

L'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulphonique) et ses sels, décrits dans les brevets français de la demanderesse n° 2 528 420 et 2 639 347, sont des filtres dits à large bande qui absorbent les rayons ultraviolets de longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm, avec des maxima d'absorption compris entre 320 et 400 nm, se situant notamment aux alentours de 345 nm. Cependant, les compositions cosmétiques renfermant de tels filtres ont l'inconvénient de laisser, sur la peau et les cheveux, un toucher relativement collant.

De plus, l'efficacité des compositions cosmétiques renfermant ces filtres UV à large spectre, exprimée par le facteur de protection solaire que l'on convient d'appeler "indice de protection ou IP", est bonne, mais s'avère encore insuffisante pour des peaux très sensibles ou continuellement exposées au rayonnement solaire.

L'indice de protection ou IP peut s'exprimer par le rapport du temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV au temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV.

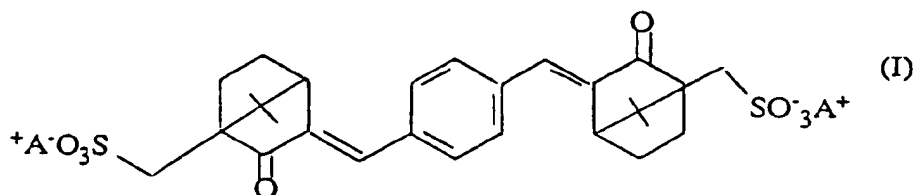
On connaît par ailleurs, l'utilisation d'oxydes métalliques classiques de granulométrie comprise entre 100 et 700 nm tels que l'oxyde de titane, dans les produits de maquillage où celui-ci est utilisé en tant que pigment blanc opacifiant en association avec des pigments colorés. Ces composés sont particulièrement intéressants du fait de leurs propriétés de diffusion et de réflexion du rayonnement ultraviolet, qui permettent de protéger l'épiderme humain contre les rayons ultraviolets. Cependant, lorsque l'on augmente la concentration en oxyde de titane dans une composition cosmétique afin d'accroître la protection contre les rayons ultraviolets, on obtient un produit cosmétique difficile à étaler sur la peau, opaque et laissant subsister sur la peau, après application, une pellicule blanchâtre peu appréciée des utilisateurs.

On a donc essayé de réduire la granulométrie des pigments d'oxydes métalliques. Toutefois, on s'est aperçu que l'exposition à la lumière de pigments d'oxydes métalliques de granulométrie inférieure à 100 nm, appelés "nanopigments", peut provoquer une réaction photoinduite préjudiciable à la stabilité des compositions cosmétiques, en particulier celles qui contiennent des lipides.

Selon l'invention, on a découvert d'une façon surprenante que l'association de nanopigments d'oxydes métalliques de granulométrie inférieure à 100 nm avec l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulphonique) partiellement ou totalement neutralisé, dans une composition cosmétique, permet d'une part, d'améliorer les propriétés cosmétiques de cette dernière et notamment de diminuer l'effet collant du filtre et le blanchiment subsistant sur la peau après application et d'autre part, de diminuer ou d'inhiber la réaction photoinduite des nanopigments d'oxydes métalliques. Les compositions cosmétiques ainsi obtenues présentent également un indice de protection élevé dans l'UV-B et, par leur forte absorption dans l'UV-A, permettent de prévenir l'apparition des photodermatoses, dont les lucites estivales bénignes ou polymorphes. Elles présentent par ailleurs une bonne rémanence à l'eau, c'est-à-dire une bonne stabilité de l'indice de protection au cours du temps, notamment après la douche ou la baignade.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique filtrante comprenant, en mélange, l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulphonique) partiellement ou totalement neutralisé de formule (I) ci-dessous, et au moins un nanopigment d'oxydes métalliques dans un support cosmétiquement acceptable.

L'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulphonique), partiellement ou totalement neutralisé, a pour formule :



dans laquelle A désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un groupement  $\text{NH}(\text{R})_3^+$ , les radicaux R étant identiques ou différents et désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , ou encore un groupement  $\text{M}^{n+}/n$  où  $\text{M}^{n+}$  est un cation métallique polyvalent dans lequel n est égal à 2 ou 3 ou 4,  $\text{M}^{n+}$  désignant de préférence  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Zr}^{4+}$ .

Il est bien entendu que le composé de formule (I) peut donner lieu à l'isomère "cis-trans" autour d'une ou plusieurs double(s) liaison(s) et que tous les isomères font partie de l'invention.

Dans la présente demande, on entendra par "nanopigment" un pigment de diamètre moyen inférieur à 100 nm et de préférence compris entre 5 et 50 nm.

Les oxydes métalliques sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de cérium, de zirconium ou leurs mélanges.

5 Les nanopigments peuvent être enrobés ou non enrobés.

Les pigments enrobés sont des pigments qui ont subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique et/ou mécanique avec des composés tels que décrits par exemple dans Cosmetics & Toiletries, Février 1990, Vol. 105, p. 53-64, tels que des aminoacides, de la cire d'abeille, des acides gras, des alcools gras, des tensio-actifs anioniques, des lécithines, des sels de sodium, potassium, 10 zinc, fer ou aluminium d'acides gras, des alcoxydes métalliques (de titane ou d'aluminium), du polyéthylène, des silicones, des protéines (collagène, élastine), des alcanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques ou de l'hexamétaphosphate de sodium.

Les pigments enrobés sont plus particulièrement des oxydes de titane enrobés:

- de silice tel que le produit "SUNVEIL" de la société IKEDA,
- 15 - de silice et d'oxyde de fer tel que le produit "SUNVEIL F" de la société IKEDA,
- de silice et d'alumine tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SA" et "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SA" de la société TAYCA, "TIOVEIL" de la société TIOXIDE,
- d'alumine tels que les produits "TIPAQUE TTO-55 (B)" et "TIPAQUE TTO-55 (A)" de la société ISHIHARA, et "UVT 14/4" de la société KEMIRA,
- 20 - d'alumine et de stéarate d'aluminium tels que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100T" de la société TAYCA,
- d'alumine et de laurate d'aluminium tel que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 S" de la société TAYCA,
- 25 - d'oxyde de fer et de stéarate de fer tel que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 F" de la société TAYCA,
- d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc tel que le produit "BR 351" de la société TAYCA,
- de silice, d'alumine et de silicone tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 SAS" et "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SAS" de la société TAYCA,
- 30 - de silice, d'alumine, de stéarate d'aluminium et de silicone tel que le produit "STT-30-DS" de la société TITAN KOGYO,
- d'alumine et de silicone tel que le produit "TIPAQUE TTO-55 (S)" de la société ISHIHARA,
- de triéthanolamine tel que le produit "STT-65-S" de la société TITAN KOGYO,
- d'acide stéarique tel que le produit "TIPAQUE TTO-55 (C)" de la société ISHIHARA,
- 35 - d'hexamétaphosphate de sodium tel que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 150 W" de la société TAYCA.

On peut également citer les mélanges d'oxydes métalliques, notamment de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium, dont le mélange équipondéral de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium enrobés de silice, vendu par la société IKEDA sous la dénomination "SUNVEIL A", ainsi que le mélange de dioxyde de titane et de dioxyde de zinc enrobé d'alumine, de silice et de silicone tel que le produit "M 261" vendu par la société KEMIRA 40 ou enrobé d'alumine, de silice et de glycérine tel que le produit "M 211" vendu par la société KEMIRA.

Les oxydes de titane non enrobés sont par exemple vendus par la société TAYCA sous les dénominations commerciales "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 B" ou "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 B", par la société DEGUSSA sous la dénomination "P 25", par la société WACKHERR sous la dénomination "Oxyde de titane transparent PW", par la société MIYOSHI KASEI sous la dénomination "UFTR", par la société TOMEN 45 sous la dénomination "ITS" et par la société TIOXIDE sous la dénomination "TIOVEIL AQ".

Les oxydes de zinc non enrobés sont par exemple vendus par la société SUMITOMO sous la dénomination "ULTRA FINE ZINC OXIDE POWDER", par la société PRESERSE sous la dénomination "FINEX 25" ou par la société IKEDA sous la dénomination "MZO-25".

L'oxyde de cérium non enrobé est vendu sous la dénomination "COLLOIDAL CERIUM OXIDE" par la société 50 RHONE POULENC.

Selon l'invention, les nanopigments d'oxyde de titane, enrobés ou non enrobés, sont particulièrement préférés.

L'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique), partiellement ou totalement neutralisé de formule (I) ci-dessus, est avantageusement présent dans la composition cosmétique selon l'invention à une 55 concentration, calculée sur la base de l'acide, comprise entre 0,1 et 10% en poids et de préférence entre 0,25 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les nanopigments d'oxydes métalliques sont avantageusement présents dans la composition cosmétique selon l'invention à une concentration comprise entre 0,5 et 10% en poids, et de préférence comprise entre 1

et 7% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Le rapport n poids acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfoniqu )/nanopigment d'oxyde métallique est avantageusement compris entre 0,05 et 5, de préférence entre 0,07 et 3.

La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

Cette composition peut se présenter en particulier sous forme de lotion, de lotion épaissie, de gel, de dispersion vésiculaire, de crème, de lait, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

Elle peut contenir les adjuvants cosmétiques habituellement utilisés tels que des corps gras, des solvants organiques, des silicones, des épaississants, des adoucissants, des filtres solaires UV-A, UV-B, ou à bande large, des agents anti-mousses, des agents hydratants, des parfums, des conservateurs, des tensio-actifs, des charges, des séquestrants, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, ou leurs mélanges, des propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants, des colorants, des pigments d'oxydes métalliques de granulométrie comprise entre 100 nm et 20 000 nm comme les oxydes de fer, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, le propylène glycol, la glycérine et le sorbitol.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leur mélange, les acides gras, les esters d'acides gras, les alcools gras, la vaseline, la paraffine, la lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée.

Les huiles sont choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment l'huile de palme hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, l'huile de Purcellin, les huiles de silicone et les isoparaffines.

Les cires sont choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse. On peut citer notamment les cires d'abeille, les cires de Carnauba, de Candelilla, de canne à sucre, du Japon, les ozokérites, la cire de Montan, les cires microcristallines, les paraffines, les cires et résines de silicone.

Les esters d'acides gras sont par exemple le myristate d'isopropyle, l'adipate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate d'octyle, les benzoates d'alcools gras en C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> ("FINSOLV TN" de FINETEX), l'alcool myristique oxypropylé à 3 moles d'oxyde de propylène ("WITCONOL APM" de WITCO), les triglycérides d'acides caprique et caprylique ("MIGLYOL 812" de HULS).

La composition cosmétique selon l'invention peut aussi contenir des épaississants qui peuvent être choisis parmi les polymères d'acide acrylique réticulés ou non, et particulièrement les acides polyacryliques réticulés par un agent polyfonctionnel tels que les produits vendus sous la dénomination "CARBOPOL" par la société GOODRICH, les dérivés de cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylmétylcellulose, les sels de sodium de la carboxyméthylcellulose, les mélanges d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthylé à 33 moles d'oxyde d'éthylène.

On peut également utiliser les produits résultant de l'interaction ionique d'un polymère cationique constitué par un copolymère de cellulose ou d'un dérivé de cellulose greffés par un sel de monomère hydroxoluble d'ammonium quaternaire et d'un polymère anionique carboxylique tels que décrits dans le brevet français FR-2 598 611. On utilise de préférence le produit d'interaction ionique d'un copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de diallyldiméthylammonium tel que le polymère commercialisé sous la dénomination "CELQUAT L 200" par la société NATIONAL STARCH avec, soit des copolymères d'éthylène et d'anhydride maléique tels que les produits vendus sous la dénomination "EMA 31" par la société MONSANTO, soit des copolymères 50/50 d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle.

Un autre produit de ce type utilisable est le produit résultant de l'interaction ionique du copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de diallyldiméthylammonium avec un polymère anionique carboxylique réticulé tel que les copolymères de l'acide méthacrylique et de l'acrylate d'éthyle réticulés vendus sous la dénomination "VISCOATEX" 538, 46, ou 50 par la société COATEX.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, comme composition antisolaire ou comme composition permettant de prévenir les photodermatoses et les lucites, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, ou encore sous forme d'émulsion telle qu'une crème ou un lait, sous forme de pomade, de gel, de bâtonnet solide ou de mousse aérosol. Les émulsions peuvent contenir en outre des agents tensio-actifs anioniques, non-ioniques, cationiques ou amphotères.

Elle peut se présenter aussi sous forme de dispersion vésiculaire de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques, préparée selon des procédés connus. On peut, par exemple, faire gonfler les lipides dans une solution aqueuse pour former des sphérules dispersées dans le milieu aqueux comme décrit dans l'article BANGHAN, STANDISH & WATKINS, J. mol. Biol., 13, 238 (1965) ou dans les brevets FR-2 315 991 et 2 416 008 de la



## EP 0 518 772 A1

demanderesse.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, de lotion ou gel coiffants ou traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils, de la peau ou des cheveux, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, ligneur encore appelé "eye-liner", mascara ou gel colorant, elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile, des suspensions, ou encore des gels.

L'invention a également pour objet un procédé de protection de l'épiderme humain et des cheveux contre le rayonnement ultraviolet ainsi qu'un procédé de maquillage consistant à appliquer sur la peau ou les cheveux une quantité efficace de la composition cosmétique ci-dessus.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation de la composition définie ci-dessus dans le traitement préventif des photodermatoses dont les lésions estivales bénignes ou polymorphes.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation de l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10 camphosulfonique), partiellement ou totalement neutralisé, pour diminuer ou inhiber la réaction photoinduite des nanopigments d'oxydes métalliques exposés à la lumière, ces oxydes métalliques étant choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de cérium, de zirconium ou leurs mélanges ayant un diamètre moyen inférieur à 100 nm et de préférence compris entre 5 et 50 nm.

L'invention sera mieux illustrée par les exemples non limitatifs ci-après.

### EXEMPLE 1

On prépare une émulsion antisolaires huile-dans-eau de composition suivante:

	- Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-campho-		
	sulfonique)		5,0 g
5	- Oxyde de titane enrobé d'alumine et de stéarate		
	d'aluminium vendu sous la dénomination "Micro		
	TITANIUM DIOXIDE MT 100T" par la société		
	TAYCA		5,0 g
10	- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool		
	cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde		
	d'éthylène vendu sous la dénomination		
15	"SINNOWAX AO" par la société HENKEL		7,0 g
	- Mélange de mono- et distéarate de glycérol non		
	autoémulsionnable		2,0 g
20	- Benzoate d'alcools en C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> vendu sous la		
	dénomination "FINSOLV TN" par la société		
	FINETEX		15,0 g
	- Alcool cétylique		1,5 g
25	- Polydiméthylsiloxane		1,5 g
	- Glycérine		20,0 g
	- Triéthanolamine	qs	pH7
30	- Conservateurs, parfum	qs	
	- Eau	qsp	100 g

**EXEMPLE 2**

35 On prépare une émulsion antisolaires huile-dans-eau de composition suivante :

40

45

50

55

	- Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-campho-		
	sulfonique)	1,0 g	
5	- Oxyde de titane enrobé d'alumine et de stéarate		
	d'aluminium vendu sous la dénomination "Micro		
	TITANIUM DIOXIDE MT 100T" par la société		
	TAYCA	6,0 g	
10	- 3-(4-méthylbenzylidène) camphre vendu sous la		
	dénomination "EUSOLEX 6300" par la société MERCK	3,0 g	
	- 4-tert. butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane vendu sous		
15	la dénomination "PARSOL 1789" par la société		
	GIVAUDAN	1,0 g	
	- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool		
20	cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde		
	d'éthylène vendu sous la dénomination		
	"SINNOWAX AO" par la société HENKEL	7,0 g	
	- Mélange de mono- et distéarate de glycérol non		
25	autoémulsionnable	2,0 g	
	- Benzoate d'alcools en C <sub>12</sub> C <sub>15</sub> vendu sous la		
	dénomination "FINSOLV TN" par la société		
30	FINETEX	15,0 g	
	- Alcool cétylique	1,5 g	
	- Polydiméthylsiloxane	1,5 g	
	- Glycérine	20,0 g	
35	- Triéthanolamine	qs pH7	
	- Conservateur, parfum	qs	
	- Eau	qsp	100 g
40			

Cette composition peut être appliquée pour prévenir les lucites bénignes ou polymorphes.

### EXEMPLE 3

On prépare une émulsion antisolaire huile-dans-eau de composition suivante :

	- Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-campho-		
	sulfonique)	2,0 g	
5	- Oxyde de titane enrobé d'alumine et de stéarate		
	d'aluminium vendu sous la dénomination "Micro		
	TITANIUM DIOXIDE MT 100T" par la société		
	TAYCA	4,0 g	
10	- $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle		
	vendu sous la dénomination "UVINUL N 539"		
	par la société BASF	6,0 g	
15	- 4-tert.butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane vendu		
	sous la dénomination "PARSOL 1789" par la		
	société GIVAUDAN	2,0 g	
20	- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool		
	cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde		
	d'éthylène vendu sous la dénomination		
	"SINNOWAX AO" par la société HENKEL	7,0 g	
25	- Mélange de mono- et distéarate de glycérol non		
	autoémulsionnable	2,0 g	
30	- Benzoate d'alcools en $C_{12}$ - $C_{15}$ vendu sous la		
	dénomination "FINSOLV TN" par la société		
	FINETEX	15,0 g	
	- Alcool cétylique	1,5 g	
35	- Polydiméthylsiloxane	1,5 g	
	- Glycérine	20,0 g	
	- Triéthanolamine	qs pH 7	
	- Conservateurs, parfum	qs	
40	- Eau	qsp	100 g

**EXEMPLE 4**

45 On prépare une émulsion antisolaire huile-dans-l'eau de composition suivante :

50

55



	- Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-campho sulfonique)	5,0 g
5	- Oxyde de zinc vendu sous la dénomination "ULTRA FINE ZINC POWDER" par la société SUMITOMO	5,0 g
10	- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétyl- stéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "SINNOWAX AO" par la société HENKEL	7,0 g
15	- Mélange de mono- et distéarate de glycérol non auto- émulsionnable	2,0 g
20	- Benzoate d'alcools en C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> vendu sous la dénomination "FINSOLV TN" par la société FINETEX	15,0 g
	- Alcool cétylique	1,5 g
	- Polydiméthylsiloxane	1,5 g
	- Glycérine	20,0 g
25	- Triéthanolamine	qs pH 7
	- Conservateurs, parfum	qs
	- Eau	qsp 100g

**EXEMPLE 5**

On prépare une émulsion antisolaire huile-dans-eau de composition suivante :

	- Sel d'aluminium de l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-campho-sulfonique)	5,0 g
5	- Oxyde de titane enrobé d'alumine et de stéarate d'aluminium vendu sous la dénomination "Micro TITANIUM DIOXIDE MT 100T" par la société TAYCA	5,0 g
10	- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination	
15	"SINNOWAX AO" par la société HENKEL	7,0 g
	- Mélange de mono- et distéarate de glycérol non autoémulsionnable	2,0 g
20	- Benzoate d'alcools en C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> vendu sous la dénomination "FINSOLV TN" par la société FINETEX	15,0 g
	- Alcool cétylique	1,5 g
25	- Polydiméthylsiloxane	1,5 g
	- Glycérine	20,0 g
	- Triéthanolamine	qs pH7
30	- Conservateurs, parfum	qs
	- Eau	qsp 100 g

**EXEMPLE 6**

35 On prépare un après-shampooing à rincer de composition suivante:

40

45

50

55

	- Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10- campho-sulfonique)	2,0 g
5	- Oxyde de cérium (diamètre moyen 12 nanomètres) en suspension aqueuse à 20% de MA vendu par la société RHONE POULENC sous la dénomination "COLLOIDAL CERIUM OXIDE"	3,0 g MA
10	- Alcool cétylstéarylique polyoxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène	1,0 g
	- Alcool cétylstéarylique (C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> /50-50)	2,0 g
15	- Alcool cétylstéarylique (C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> /30-70)	4,5 g
	- 2-octyldodécanol	0,8 g
	- Glycérine	0,8 g
20	- Chlorure de stéaryl diméthyl benzyl ammonium	2,0 g
	- Hydrolysate de protéine (PM=2500) portant des groupements ammonium quaternaire comportant des groupements alkyle en C <sub>18</sub> vendu sous la dénomination "CROQUAT S" à 43,7% de MA par la société CRODA	0,3 g MA
	- Triéthanolamine	qs pH 6,5
30	- Conservateur, parfum	qs
	- Eau	qsp 100 g

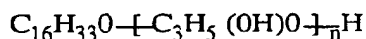
**EXEMPLE 7**

35

On prépare une crème de soin pour le visage de composition suivante :

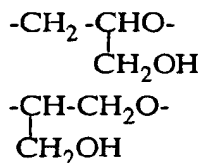
Dans une première étape, on fait fondre, en agitant doucement à une température de 90°C-95°C, un mélange de 3,8 g de lipide non ionique de formule :

40



formule où n est une valeur statistique moyenne égale à 3 et où - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> (OH)O - est représenté par les structures suivantes prises en mélange ou séparément :

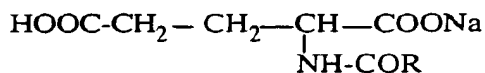
45



50

avec 3,8 g de cholestérol et 0,4 g du sel monosodique du glutamate de formule :

55



dans laquelle R est un mélange de radicaux alkényle et/ou alkyle hydrogénés en C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub> dérivé des acides

gras du suif, vendu sous la dénomination commerciale "ACYLGLUTAMATE HS 11" par la société AJINOMOTO.

On introduit dans le mélange fondu, 16 g d'eau portée à 90°C contenant un conservateur et l'on mélange pendant environ 6 à 8 minutes au moyen d'un agitateur Ultra Turrax. A la phase ainsi obtenue, on ajoute 24 g d'eau à température ambiante, puis on homogénéise le mélange à l'Ultra Turrax pendant encore 6 à 8 minutes avant de laisser revenir le mélange à la température ambiante.

Dans une seconde étape, on additionne les composés suivants :

10	- Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-campho-sulfonique)	1,0 g
15	- Oxyde de cérium (diamètre moyen 12 nanomètres) en suspension aqueuse à 20% de MA vendu par la société RHONE POULENC sous la dénomination "COLLOIDAL CERIUM OXIDE"	2,0 g MA
	- Glycérine	3,0 g
20	- Huile de vaseline	10,0 g
	- Conservateur, parfum	qs

On ajoute ensuite un gel aqueux homogène constitué de 0,4 g d'acide polyacrylique réticulé vendu sous la dénomination "CARBOPOL 940" par la société GOODRICH et de 30 g d'eau renfermant un conservateur puis on complète à 100 g avec de l'eau.

Le pH est ajusté à 6,5 avec de la triéthanolamine.

#### EXEMPLE 8

On prépare une crème teintée de composition suivante :

35

40

45

50

55

	- Mélange de mono- et distéarate de glycérol non auto-émulsionnable	3,5 g
5	- Isostéarate de glycérol	1,8 g
	- Mélange d'huile minérale et d'alcool de lanoline vendu sous la dénomination "AMERCHOL L-101" par la société AMERCHOL	3,1 g
10	- Palmitate d'isopropyle	7,6 g
	- Palmitate d'octyle	7,0 g
	- Ultramarine violet	0,75 g
15	- Dioxyde de titane de granulométrie 200-300 nm	3,0 g
	- Oxyde de fer jaune	1,0 g
	- Oxyde de fer rouge	0,6 g
20	- Oxyde de fer noir	0,08 g
	- Conservateurs	0,5 g
	- Parfum	0,3 g
	- Silicate d'aluminium et de magnésium	1,5 g
25	- Talc	4,46 g
	- Triéthanolamine	1,2 g
	- Gomme de cellulose	0,05 g
30	- Gomme de xanthane	0,15 g
	- Cyclométhicone (dénomination "CTFA Dictionary" : diméthylpolysiloxane cyclique)	7,5 g
35	- Propylène glycol	3,0 g
	- Glycérine	2,0 g
	- Acide stéarique	2,5 g
	- Dioxyde de titane de granulométrie 30-40 nm	6,0 g
40	- Sel de zinc de l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-campho-sulfonique)	2,0 g
	- Eau qsp	100 g

On chauffe séparément à 80°C la phase grasse contenant les huiles et l'acide stéarique et la phase aqueuse contenant la triéthanolamine.

Le mélange est émulsionné à 80°C et refroidi lentement. Pendant le refroidissement, sont ajoutés : le mélange de pigments préalablement broyé dans le propylèneglycol et le cyclométhicone.

#### EXEMPLE 9

On prépare un fond de teint de composition suivante :

	- Triéthanolamine	1,0 g
	- Stéarate de polyéthylène glycol à 2 moles d'oxyde d'éthylène	0,53 g
5	- Mélange de mono- et distéarate de glycérol non auto-émulsionnable	0,35 g
	- Silicate d'aluminium et de magnésium	1,5 g
10	- Oxyde de fer jaune	0,9 g
	- Oxyde de fer rouge	0,5 g
	- Oxyde de fer noir	0,2 g
15	- Dioxyde de titane de granulométrie 200-300 nm	5,4 g
	- Dioxyde de titane de granulométrie 30-40 nm	8,0 g
	- Sel de triéthanolamine de l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-campho-sulfonique)	3,0 g
20	- Conservateurs	0,5 g
	- Mélange de polyéthylène glycol à 6 moles d'oxyde d'éthylène et de polyéthylène glycol à 32 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination	
25	"CARBAWAX 1450" par la société UNION CARBIDE	9,0 g
	- Gomme de cellulose	0,02 g
30	- Polyéthylène	9,3 g
	- Cyclométhicone (dénomination "CTFA Dictionary" : diméthylpolysiloxane cyclique)	14,0 g
35	- Propylène glycol	6,0 g
	- Glycérine	3,0 g
	- Acide stéarique	2,2 g
	- Eau qsp	100 g

40

La composition est préparée de façon analogue à l'exemple 8.

#### EXEMPLE 10

45

On prépare un fond de teint de composition suivante:

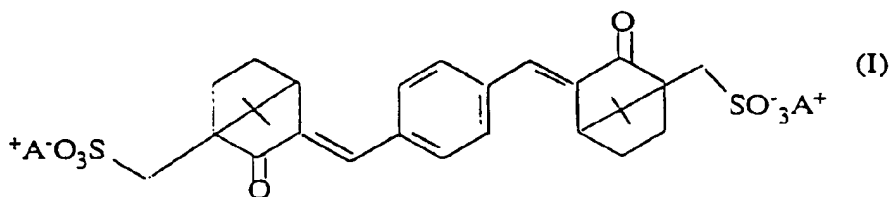
50

55

	- Mélange de mono- et distéarate de glycérol non auto-émulsionnable	2,2 g
5	- Triglycérides d'acides caprylique- caprique	15,0 g
	- Oxyde de fer jaune	0,6 g
	- Oxydes de fer brun, jaune	0,4 g
	- Oxyde de fer noir	0,2 g
10	- Dioxyde de titane de granulométrie 200 - 300 nm	5,0 g
	- p-hydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
	- p-hydroxybenzoate de propyle	0,1 g
15	- Conservateurs	0,3 g
	- Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-campho-sulfonique)	4,0 g
20	- Silicate de magnésium et d'aluminium	1,0 g
	- Oxyde de titane vendu sous la dénomination "TIOVEIL AQ" par la société TIOXIDE	10,0 g
	- Triéthanolamine	2,0 g
25	- Carboxyméthylcellulose de sodium	0,16 g
	- Sel d'aluminium du produit de réaction de l'anhydride octénylsuccinique avec l'amidon vendu sous la	
30	dénomination "DRYFLO" par la Société NATIONAL STARCH	5,0 g
	- Cyclopentadiméthylsiloxane	10,0 g
	- Propylène glycol	2,0 g
35	- Glycérine	3,0 g
	- Lauroyl sarcosinate de sodium en solution dans l'eau à 30% MA vendu sous la dénomination "ORAMIX L 30"	
40	par la société SEPPIC	0,6 g
	- Acide stéarique	2,2 g
	- Eau	qsp
45		100 g

### Revendications

- 50 1. Composition cosmétique filtrante caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétique-ment acceptable, au moins un nanopigment d'oxydes métalliques choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de cérium, de zirconium ou leurs mélanges, de diamètre moyen inférieur à 100 nm, en mélange avec l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) partiellement ou totalement neutralisé de
- 55 formule :



10 dans laquelle A désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un groupement  $\text{NH}(\text{R})_3^+$ , les radicaux R étant identiques ou différents et désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  ou un groupement  $\text{M}^{n+}/n$  où  $\text{M}^{n+}$  est un cation métallique polyvalent dans lequel n est égal à 2 ou 3 ou 4.

- 15 2. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les nanopigments d'oxydes métalliques ont un diamètre moyen compris entre 5 et 50 nm.
3. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que l'oxyde métallique est l'oxyde de titane.
- 20 4. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que dans la formule (I),  $\text{M}^{n+}$  désigne  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Zr}^{4+}$ .
- 25 5. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle comprend en mélange, un nanopigment d'oxyde de titane et le sel d'aluminium du composé de formule (I).
6. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que les nanopigments d'oxydes métalliques sont des pigments non enrobés.
- 30 7. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les nanopigments d'oxydes métalliques sont des pigments enrobés ayant subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique ou mécanique avec des composés choisis parmi les aminoacides, la cire d'abeille, les acides gras, les alcools gras, les tensio-actifs anioniques, les
- 35 lesécithines, les sels de sodium, potassium, zinc, fer ou aluminium d'acides gras, l'hexamétaphosphate de sodium, les alcoxydes métalliques, le polyéthylène, les silicones, les protéines, les alcanolamines, les oxydes de silicium et les oxydes métalliques.
- 40 8. Composition cosmétique selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les nanopigments d'oxydes métalliques enrobés sont des pigments d'oxydes de titane enrobés de silice, de silice et d'alumine, de silice et d'oxyde de fer, d'alumine et de silicone, d'alumine, d'alumine et de stéarate d'aluminium, d'alumine et de laurate d'aluminium, d'oxyde de fer et de stéarate de fer, d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc, de silice et d'alumine et de silicone, de silice et d'alumine et de stéarate d'aluminium et de silicone, de triéthanolamine, d'acide stéarique ou d'hexamétaphosphate de sodium
- 45 9. Composition cosmétique selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les nanopigments d'oxydes métalliques enrobés sont des mélanges de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium enrobés de silice ou de dioxyde de titane et de dioxyde de zinc enrobés d'alumine, de silice et de silicone ou d'alumine, de silice et de glycérine.
- 50 10. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,5 à 10% en poids, et de préférence 1 à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins un nanopigment d'oxyde métallique.
- 55 11. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,1 à 10% en poids, et de préférence 0,25 à 5% en poids, calculés sur la base de l'acide par rapport au poids total de la composition, d'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) partiellement ou totalement neutralisé de formule (I).



12. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que le rapport en poids acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) partiellement ou totalement neutralisé /nanopigment d'oxyde métallique est compris entre 0,05 et 5, et de préférence entre 0,07 et 3.
13. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de lotion, lotion épaissie, gel, dispersion vésiculaire, crème, lait, poudre, bâtonnet solide, mousse ou spray.
14. Composition cosmétique selon la revendication 13, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des adjuvants cosmétiques choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les silicones, les épaississants, les adoucissants, les filtres solaires UV-A, UV-B ou à bande large, les agents antimousses, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les tensio-actifs, les charges, les séquestrants, les polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants et les pigments d'oxydes métalliques de granulométrie comprise entre 100 nm et 20 000 nm.
15. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient du 3-(4-méthylbenzylidène)camphre et du 4-tert.-butyl-4'-méthoxy-dibenzoyl-méthane, un nanopigment d'oxyde de titane et l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) partiellement ou totalement neutralisé par la triéthanolamine.
16. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, constituant une composition protectrice de l'épiderme humain contre les rayons ultraviolets ou antisolaire, ou pour la prévention des photodermatoses, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme d'émulsion, sous forme de dispersion vésiculaire, sous forme de pommade, sous forme de gel, sous forme de bâtonnet solide ou de mousse aérosol.
17. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 utile pour la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou composition à rincer, à appliquer avant, ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, sous forme de lotion ou de gel coiffants ou traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.
18. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 constituant un produit de maquillage des cils, de sourcils, de la peau ou des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, ligneur encore appelé "eye-liner", mascara, gel colorant et se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydride ou aqueuse.
19. Procédé de protection de l'épiderme humain et des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur la peau ou les cheveux une quantité efficace d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.
20. Utilisation de la composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour prévenir l'apparition des photodermatoses.
21. Utilisation de l'acide 1,4-di(3-méthylidène-10-campho-sulfonique) partiellement ou totalement neutralisé pour diminuer ou inhiber la réaction photoinduite des nanopigments d'oxydes métalliques exposés à la lumière, ces oxydes métalliques étant choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de cérium, de zirconium ou leurs mélanges ayant un diamètre moyen inférieur à 100 nm et de préférence compris entre 5 et 50 nm.



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 1626

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A, D	EP-A-0 370 867 (L'OREAL) * Exemples G, H * & FR-A-2 639 347 ---	1-21	A 61 K 7/42 A 61 K 7/00
A	DE-A-3 824 999 (THE BOOTS CO.) * En entier * ---	1-21	
A	EP-A-0 303 995 (KAO CORP.) * En entier * -----	1-21	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			A 61 K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16-09-1992	Examineur FISCHER J.P.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arrière-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (01.92) (P.06/97)